

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 14 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2016

課題番号：25810035

研究課題名(和文) ZrCuSiAs型遷移金属化合物の水素置換による電子・磁気機能制御

研究課題名(英文) Electronic and magnetic property tuning of ZrCuSiAs-type compounds via hydrogen-substitution

研究代表者

松石 聡 (Matsuishi, Satoru)

東京工業大学・元素戦略研究センター・准教授

研究者番号：30452006

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,400,000円

研究成果の概要(和文)：ZrCuSiAs型LaZnAsOに対し、酸素イオンの水素アニオン置換による電子ドーピングの効果を調べた。水素置換の上限は20-25%程度であり、仕込み水素置換量20%から25%の間で絶縁体から金属状態へ転移した。さらに、Mn-H共置換を行ったLaZn_{1-x}MnxAsO_{1-x}H_xを合成したところ、ごく弱い強磁性のシグナルが見られた。強磁性を示すLaMnAsO_{1-x}H_xについて磁気測定、紫外光電子分光測定および電子状態計算を行ったところ、水素置換による反強磁性絶縁体-強磁性金属転移は、電子ドーピングにより遍歴状態になったMn3dバンドの電子間の直接的な相互作用によるものであることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：The effect of electron doping on ZrCuSiAs-type LaZnAsO via hydride ion substitution to oxygen site was investigated. The substitution limit of hydrogen was determined to be < 25% and the insulator to metal transition was observed at the nominal hydrogen content between 20% to 25%. By applying the hydrogen-manganese co-substitution to LaZnAsO, the weak ferromagnetism was observed. The detailed magnetic measurement, the photoelectron emission spectroscopy and the density functional theory calculation for LaMnAsO_{1-x}H_x system indicated that the antiferromagnetic insulator to ferromagnetic metal transition via hydrogen-substitution is induced by direct interaction among Mn 3d electrons forming conduction band.

研究分野：無機材料・物性

キーワード：水素アニオン 層状化合物 電子ドーピング 金属・絶縁体転移 混合アニオン化合物

1. 研究開始当初の背景

2008年のLaFeAsO_{1-x}F_xの超伝導(転移温度 $T_c = 26$ K)の発見以降、同じZrCuSiAs型構造(正方晶、空間群P4/nmm)をもつ、3d遷移金属化合物LnMAsO(Ln=希土類、M=遷移金属)が注目されている。これらの化合物はLnO層とMAs層が交互に積層して形成される混合アニオン化合物(図1)であり、Mサイトの種類に応じて、反強磁性絶縁体($M = \text{Mn}$)、反強磁性金属(Fe)、強磁性金属(Co)と、多彩な物性を示す。LaFeAsOでは酸素(O²⁻)をフッ素(F⁻)で置き換えると、電気的中性を保つためにFeAs層に電子がドーピングされると考えられ(O²⁻ → F⁻ + e⁻)、これが引き金となって反強磁性秩序が破壊されて超伝導が発現する。しかしながら、フッ素の酸素サイトへの固溶限界は15%程度であり、この方法による物性の制御性はさほど良くない。これはペロブスカイト型LaMnO₃のように、遷移金属の価数を+3から+4まで大きく変えられる置換イオン(La³⁺ → Ca²⁺ + h⁺)が存在する場合とは対照的である。

これに対して、我々の研究グループでは高压合成法を駆使することでLnFeAsO中の酸素サイトの50%以上を水素アニオンH⁻で置換し(LaFeAsO_{1-x}H_x)、これによって達成される高濃度電子ドーピングにより(O²⁻ → H⁻ + e⁻)、広範なxに対する電子状態図を得ることに成功した。[1-3] T_c の最高値の更新こそできなかったが、従来予想を覆す超伝導領域の全貌が明らかにした。さらに、LaMnAsO_{1-x}H_xの合成に成功し、この場合は置換率が最高73%にも達し、水素置換の結果、反強磁性絶縁体から強磁性金属($T_c = 264$ K)へと変化することを確認した。[4] 図2はLaMnAsO_{1-x}H_x(LMAOH)の電子状態図であり、x ~ 0.1以下の少量の水素置換により強磁性が発現し、金属状態となる。また、反強磁性-強磁性境界の近傍では60%に達する負の磁気抵抗が観測され、La_{1-x}Ca_xMnO₃(LCMO)と似た性質を示す。ただし、LCMOでは置換量がx ~ 0.5に達すると電

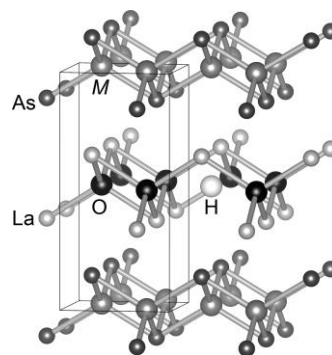


図1 LaMAsOの結晶構造

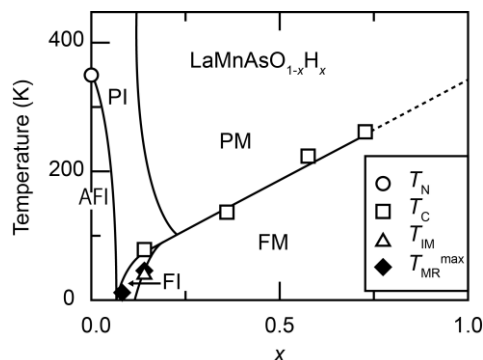


図2 LaMnAsO_{1-x}H_xの電子相図

AFI:反強磁性絶縁体、PI:常磁性絶縁体、FI:強磁性絶縁体、FM:強磁性金属、 T_N :ネール温度、 T_C :キュリー温度、 T_{IM} :絶縁体-金属転移温度、 T_{MR}^{max} :磁気抵抗が最大の温度。

子相関により再び反強磁性絶縁体となるのに対し、LMAOHでは金属状態が維持される。これはMnO₆八面体が頂点共有して形成されるLCMOに対して、LMAOHは、MnAs₄四面体が稜共有して形成されているため最近接Mn-Mn間距離が小さく、金属伝導および強磁性発現に有利な比較的幅の広い伝導バンドを形成しているためだと考えられる。

かつて同じZrCuSiAs型のワイドギャップ半導体LaCuSeOにMnを置換し希薄強磁性を発現させようという試みがなされた。[5] ワイドギャップ半導体へのホールドーピングによる室温希薄強磁性発現という理論的予言[6]に基づき、Cu⁺の一部をMn²⁺で置換えることで、ホールが同時にドーピングされ、これがMnスピン間の強磁性を媒介するという目論見であったが、実際にはうまく行かなかった。さらに、

LaMnAsO に Sr 置換を行い、ホールドープを試した報告もあるが、強磁性は発現していない。[7] これに対し、今回の発見は ZrCuSiAs 型構造中の Mn スピンの強磁性配列を誘起する伝導キャリアは、ホールだけではないことを示唆しており、希薄磁性半導体を設計する場合も電子ドープを考慮する必要性があると考えられる。

- [1] T. Hanna, et al., *Phys. Rev. B* **84**, 024521 (2011).
- [2] S. Matsuishi, et al., *Phys. Rev. B* **85**, 014514 (2012).
- [3] S. Iimura, et al., *Nat. Commun.* **3**, 943 (2012).
- [4] T. Hanna, et al., *Phys. Rev. B* **87**, 020401(R) (2013)
- [5] H. Yanagi, et al., *J. Appl. Phys.* **100**, 033717 (2006).
- [6] T. Dietl, et al., *Science* **287**, 1019 (2000).
- [7] Y-L. Sun et al., *Europhys. Lett.* **98**, 17009 (2012).

2. 研究の目的

ZrCuSiAs 型のワイドギャップ半導体として、LaCuSeO のほかに LaZnAsO があり、1.5 eV の間接ギャップおよび 2.8 eV の直接ギャップをもつ。[8] 本研究では LaZnAsO 中の Zn^{2+} の一部を Mn^{2+} に置換し、同時に酸素サイトの一部を水素で置換して電子をドープすることで、希薄磁性半導体としての可能性を検討する。また、光電子分光測定を行い、第一原理計算の結果と比較することで、水素の荷電状態および伝導キャリアの電子状態に関する知見を得る。これにより酸素の水素置換という酸化物・混合アニオン化合物への新しいキャリアドーピング手法に関する固体化学を確立する。[8] K. Kayanuma, et al., *Thin Solid Films* **516**, 5800–5804 (2008).

3. 研究の方法

試料合成 金属ヒ化物、酸化物およびヒ化物を高圧下で固相反応させ、 $LaMn_{1-y}Zn_yAsO_{1-x}H_x$ を

合成する。金属単体からヒ化物(LaAs, MnAs, Mn_2As)を合成し、La 金属を水素化することで得た LaH_2 および La_2O_3 と混合し、ペレットにし、試料セル内に設置する。この時、必要に応じて試料セル内に外部水素源(例えば $Ca(OH)_2+NaBH_4$)をセットすることで、反応中の水素圧を高める。このセルをベルト型高圧装置にセットし、加圧・加熱することで試料を得る。中間原料および試料はガス精製循環装置を備えたグローブボックス内で取り扱う。**結晶相同定** 粉末 X 回折(XRD)により、試料合成の成否を確認する。

物性測定 温度 2-400 K のにおける試料の電気抵抗率(4 端子直流抵抗測定)・磁化率(試料振動型磁力計)を物理特性評価システム・磁気特性評価システムを用いて行う。

量子化学計算 XRD で求めた構造データを元に、密度汎関数理論に基づく第一原理計算を行う。所属機関に設置された大規模計算機および VASP コード[9]を用いることで、GGA 近似および PAW 法に基づく計算を行う。水素置換によるバンド構造および磁気構造の変化について調べる。

光電子分光: 紫外光電子分光装置により直接、合成した試料の荷電子状態に関して知見を得る。

- [9] G. Kresse and J. Furthmuller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).

4. 研究成果

LaZnAsO への H 置換

LaZnAsO では、これまでも Zn サイトへの Cu 置換($Zn^{2+} = Cu^+ + h^+$)および La サイトへの Ca 置換($La^{3+} = Ca^{2+} + h^+$)を用いて p 型半導体になることが報告されている。[10] 一方、酸素不足出発原料を用いた高圧合成による、電子ドーピングも行われており、仕込み組成で 35%程度の酸素欠損の導入と絶縁体-金属転移 (I-M 転移) が報告されている。[11] 本研究では、H 置換による電子ドーピング手法

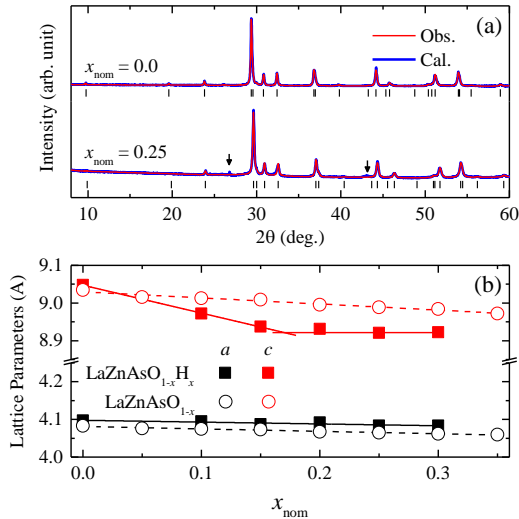


図 3 (a) $\text{LaZnAsO}_{1-x}\text{H}_x$ ($x_{\text{nom}} = 0.0, 0.25$)の粉末 XRD パターン。(b) x_{nom} に対する格子定数の変化。比較のため、酸素欠損系 LaZnAsO_{1-x} での格子定数の変化[11]もプロットした。

を LaZnAsO に適応し、絶縁体から金属状態への I-M 転移が達成できるかを確認した。合成条件を最適化した結果、本系では水素過剰条件では相の分解が起こるため、外部水素源は使わず、 1300°C 、 5 GPa が最適であることが分かった。図 3(a)に、無置換の試料(仕込み x 組成: $x_{\text{nom}} = 0$)および水素置換試料($x_{\text{nom}} = 0.25$)の粉末 XRD パターンを示す。水素を原料に加えると、ピークシフトが起こり水素置換に成功していることが示唆されるものの、 $2\theta = 28^\circ$ 付近に未知相由来のピークが現れ、 $x_{\text{nom}} = 0.30$ を超える場合にはそれが顕著となる。図 3(b)に格子定数 a, c の x_{nom} 依存性を示したが、水素置換により c 軸長が顕著に変化する。異相の析出に呼応して、 $x_{\text{nom}} = 0.20$ を超えたあたりから、 c 軸長の変化が頭打ちになることから、 LaZnAsO における酸素サイトの水素置換は $x = 0.20-0.25$ 程度が限界であり、 LaMnAsO や LaFeAsO のような 50%を超える置換は困難であることが分かった。図 4 に電気抵抗の温度依存性を示す。水素置換により低抵抗化し、 $x_{\text{nom}} = 0.20-0.25$ の領域で抵抗の温度依存性が、負から正に変わる I-M 転移が起こること

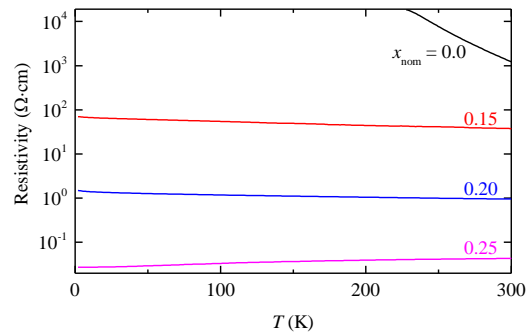


図 4 $\text{LaZnAsO}_{1-x}\text{H}_x$ ($x_{\text{nom}} = 0.0-0.25$)の電気抵抗率の温度依存性。

が分かった。図 3(b)には酸素欠損系 LaZnAsO_{1-x} での格子定数の変化も文献から引用してプロットしている。[11] LaZnAsO_{1-x} では $x_{\text{nom}} = 0.25-0.30$ の領域で転移が起こると報告されているが、 $\text{LaZnAsO}_{1-x}\text{H}_x$ と LaZnAsO_{1-x} では近い c 軸長で I-M 転移が起こっている。最近の報告によれば、 ZrCuSiAs 型 SmFeAsO を酸素不足組成の出発原料から高压合成すると、圧力媒体等から水分が混入し、実際には $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ が生成してしまうことが確認されている。[12] これを参考にすれば、上記の格子定数の一致は、 LaZnAsO_{1-x} の高压合成においても $\text{LaZnAsO}_{1-x}\text{H}_x$ が生成していることを示唆している。

LaZnAsO への H-Mn 共置換

La サイトの一部を Sr に置換してホールドープすると同時に Zn サイトの一部を Mn に置換して ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{AsO}$)、希薄磁性体として機能させる研究が行われており、 x は最大

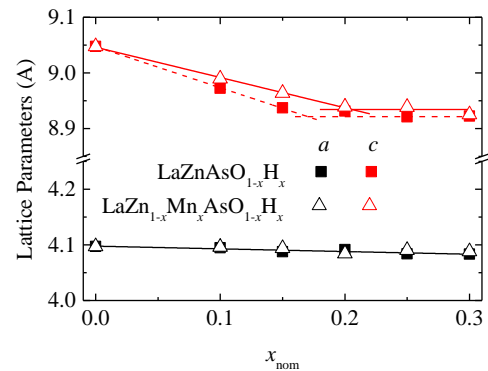


図 5 $\text{LaZn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{AsO}_{1-x}\text{H}_x$ の仕込み水素-マンガニ共置換量 x_{nom} に対する格子定数の変化。

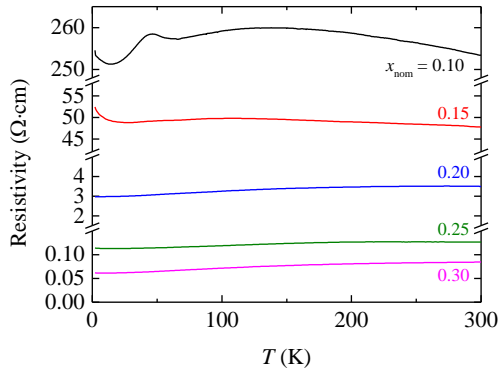


図 6 $\text{LaZn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{AsO}_{1-x}\text{H}_x$ ($x_{\text{nom}} = 0.0-0.30$)の電気抵抗率の温度依存性。

で 0.1 程度で $T_c \sim 30$ K (飽和磁化 $0.4 \mu_B/\text{Mn}$)の報告がある。[13]

これに対し、本研究では、比較的高い電子ドーピングができる水素置換と Zn サイトの Mn 置換を同時に行い、電子が媒介した強磁性の発現を狙った。合成した試料は、H 置換量と Mn 置換量が一致した $\text{LaZn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{AsO}_{1-x}\text{H}_x$ であり、条件は $\text{LaZnAsO}_{1-x}\text{H}_x$ と同じ 1300°C , 5 GPa とした。 x_{nom} に対する格子定数の変化を図 5 に示したが、同じ x_{nom} の $\text{LaZnAsO}_{1-x}\text{H}_x$ に比べると、若干 c 軸長が大きい、これは、 Zn^{2+} (4 配位のイオン半径 0.60 \AA) をよりイオン半径の大きい Mn^{2+} (0.66 \AA) で置換しているためと理解できる。こうして Mn が入った場合でも $x = 0.2-0.25$ 程度までは水素置換できることが確認できた。図 6 に電気抵抗の温度依存性を示す。H-Mn 共置換でも低抵抗化と I-M 転移が起こるが、 $x = 0.10$ および 0.15 では低温に極大が見られる。図 7 の磁化率の温度依存性をみればわかるように、抵抗が極大となる温度域に、磁化率でも肩が現れ、強磁性転移を示唆している。磁化率の温度微分をとり、大雑把に転移温度 T^* を見積もると、 $x_{\text{nom}} = 0.15$ の 68 K から $x_{\text{nom}} = 0.25$ の 159 K まで、置換量に応じて上昇する傾向がみられる。低温で磁化率が $1/T$ に比例する常磁性成分の寄与を取り除いた、強磁性成分の磁気モーメントの大きさを求めるために、 $x_{\text{nom}} = 0.20$ では 40 K の、

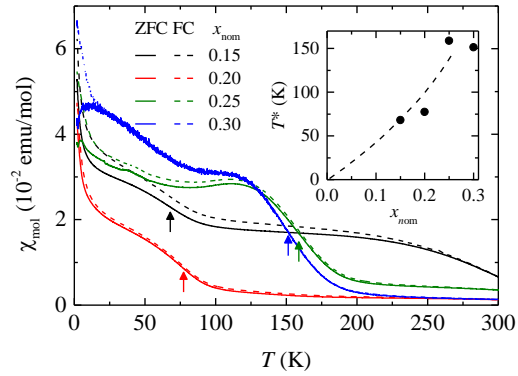


図 7 $\text{LaZn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{AsO}_{1-x}\text{H}_x$ ($x_{\text{nom}} = 0.0-0.30$)の磁化率の温度依存性 (磁場 1000 Oe)。

$x_{\text{nom}} = 0.25$ では 80 K での磁化曲線を測定し、高磁場領域での磁化率を用いて、飽和成分のみを抽出した(図 8 の赤線)。飽和磁化の大きさから求められる Mn 当たりの磁気モーメントの大きさは、 $x_{\text{nom}} = 0.20$ では $0.035 \mu_B$ 、 $x_{\text{nom}} = 0.25$ では $0.052 \mu_B$ であり、 $\text{Mn}^{2+/1+}$ の局在した $3d$ 電子に期待される値と比べると 2 けた程度小さい。仮に、この強磁性が本相由来であるとすると、常磁性成分の存在から、磁気秩序が Mn および H の局所濃度が高い部位のみで生じており、大部分の Mn は常磁性状態にあるということが考えられる。その原因としては、試料中の H および Mn の濃度が不均一であること、水素置換によって導入される電子のドナー半径が小さく、ごく近接した Mn 同志のみを強磁性配列させていることなどが考えられる。

$\text{LaMnAsO}_{1-x}\text{H}_x$ への Sb 置換

$\text{LaMnAs}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_{1-x}\text{H}_x$ ($x_{\text{nom}} = 0.7, y_{\text{nom}} = 0, 0.25,$

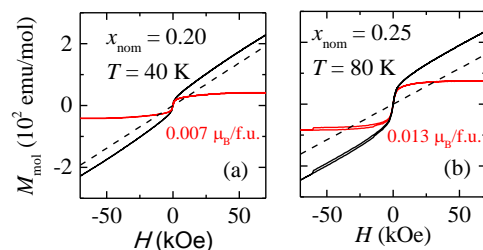


図 8 $\text{LaZn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{AsO}_{1-x}\text{H}_x$ ($x_{\text{nom}} = 0.20, 0.25$)の磁化曲線。

0.50, 1.00)を 2 GPa, 1100°C, 外部水素源ありの条件で合成した。電子プローブマイクロアナライザーを用いて元素比を測定したところ、 y の増加に伴い、実際の x が $y = 0$ での 0.63 から $y = 1.0$ での 0.35 まで単調に減少することが分かった。最大水素置換量が減少するため、Sb 置換により強磁性転移温度の上昇は実現しなかった。

LaMnAsO_{0.37}H_{0.63}の磁気特性と電子状態解析

強磁性転移を示す LaMnAsO_{0.37}H_{0.63} (転移温度~200 K)について、詳細な磁化測定を行った。アロットプロットから強磁性状態での Mn 当たりの有効ボーア磁子数(q_s)は 1.66 μ_B /Mn、常磁性領域の磁化率にキュリー・ワイス則をあてはめて得られる磁気キャリア数(q_c)は~3.14 であることが分かった。 $q_c/q_s \sim 2$ であることは、本系が、Mn の 3d 電子が磁性と伝導性の双方を担う遍歴電子磁性体であることを示している。強磁性転移の起源を調べるために、DFT 計算を行ったところ、通常用いられる PBE 汎関数を用いて構造最適化を行ったあと行う全エネルギーの比較では、反強磁性状態が水素置換量にかかわらず常に強磁性状態より安定になってしまい、実験を再現することができなかった。結晶構造パラメーターを実測値に固定し、物性の再現性が PBE より高いとされる HSE 汎関数を用いることで、はじめて水素置換量 50%以上で強磁性が安定化した。しかし、この時の Mn 当たりの磁気モーメントは 4 μ_B 以上と実測の 2 倍以上になって合わない。一方、HSE 計算で得られた電子状態密度は実測の紫外光電子分光スペクトルを比較的良好に再現し、HSE の電子状態が実際に形成していることを示唆した。以上のことから、本系では何等かの機構により、基底状態で観測されるべき磁気モーメントが弱められている可能性がある。

総括

H 置換を LaZnAsO に適用し、絶縁体から金属状態へ変化させた。その起源については今後

の議論が必要であるものの、H と共に Zn サイトに Mn を置換すると、強磁性(転移温度 68-159 K)が発現する可能性が示された。さらに LaMnAsO_{0.37}H_{0.63} の電子状態の解析は水素置換が反強磁性絶縁体から遍歴電子強磁性体への変化を誘起することを示した。以上の結果は H 置換による電子ドーピングが酸素を含む複合アニオン化合物に広く適応でき、既存物質に新物性を与える新たな手法として使えることを示している。

[10] K. Kayanuma et al., *Thin Solid Films* 516 5800-5804 (2008).

[11] X. Wang et al., *J. Alloy. Comp.* 582, 241-245.

[12] Y. Muraba et al., *Inorg. Chem.* 54, 11567-11573 (2015).

[13] J. Lu et al., *Europhys. Lett.* 103, (2013).

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 2 件)

① Satoru Matsuishi, Hydrogen Substitution to 1111-type LaMnAsO: AFM Insulator to FM metal transition induced by Heavy Electron-doping, Seventh International Conference on Science and Technology of Advanced Ceramics, 2013 年 6 月 19 日,メルパルク横浜(神奈川県横浜市).

② 松石 聡, 小畑由紀子, 細野秀雄, 水素置換 LaMnAsO の磁気特性と電子構造の解析, 応用物理学会春季年会 2017 年 3 月 15 日, パシフィコ横浜(神奈川県横浜市).

〔その他〕

ホームページ

<http://www.mces.titech.ac.jp/author/~matsuishi>

6. 研究組織

(1)研究代表者

松石 聡 (MATSUISHI, SATORU)

東京工業大学・元素戦略研究センター・准教授

研究者番号：30452006